

GLASS PASTE

Patent number: JP2001294445
Publication date: 2001-10-23
Inventor: MATSUMURA NOBUO; KAMIOKA TAKENORI
Applicant: TORAY INDUSTRIES
Classification:
- **International:** **C03C8/14; C03C8/20; H01F41/16; C03C8/00; H01F41/14; (IPC1-7): H01G4/12; H01G4/33; C03C8/20; H01B3/00; H01B3/02; H01F1/37; H01F17/00**
- **European:** C03C8/14; C03C8/20; H01F41/16
Application number: JP20000111641 20000413
Priority number(s): JP20000111641 20000413

Report a data error here

Abstract of JP2001294445

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve such a problem which is caused when electronic parts are manufactured by the thick film printing method, that magnetic body powder and dielectric powder can not be sintered when the sintering is carried out at 1,000 deg.C or lower temperature since a silver electrode low in resistance is used and magnetic permeability and dielectric constant are deteriorated when a large amount of glass is incorporated as a sintering auxiliary agent. **SOLUTION:** This glass paste contains a binder resin and inorganic powder which contains at least one kind of powder selected from magnetic body powder and dielectric powder and glass powder having 400 deg.C or higher to lower than 520 deg.C softening point.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-294445

(P2001-294445A)

(43) 公開日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 3 C 8/20		C 0 3 C 8/20	4 G 0 6 2
H 0 1 B 3/00		H 0 1 B 3/00	A 5 E 0 0 1
	3/02		A 5 E 0 4 1
H 0 1 F 1/37		H 0 1 F 1/37	5 E 0 7 0
	17/00		A 5 E 0 8 2
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-111641(P2000-111641)

(22) 出願日 平成12年4月13日 (2000. 4. 13)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 松村 宜夫

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 上岡 武則

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラスペースト

(57) 【要約】

【課題】厚膜印刷法による電子部品製造において、低抵抗の銀電極を用いるために1000℃以下で焼成を行おうとすると、磁性体粉末や誘電体粉末を焼成出来ず、焼結助剤としてガラスを多量に入れると透磁率や誘電率が低下してしまう。

【解決手段】本発明は、無機粉末と、バインダー樹脂を含有するペーストにおいて、無機粉末として磁性体粉末および誘電体粉末から選ばれた少なくとも1種の粉末と、軟化点が400℃以上520℃未満であるガラス粉末を含有することを特徴とするペーストである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】無機粉末と、バインダー樹脂を含有するペーストにおいて、無機粉末として磁性体粉末および誘電体粉末から選ばれた少なくとも1種の粉末と、軟化点が400℃以上520℃未満であるガラス粉末を含有することを特徴とするペースト。

【請求項2】磁性体粉末がフェライトであることを特徴とする請求項1記載のペースト。

【請求項3】磁性体粉末がニッケル-亜鉛系、あるいはニッケル-亜鉛-銅系のフェライトであることを特徴とする請求項1記載のペースト。

【請求項4】誘電体粉末がチタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、ジルコン酸カルシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸鉛、タングステン酸鉛、タングステン酸鉛、亜鉛酸鉛、鉄酸鉛、マグネシウム酸鉛、マグネシウム酸鉛、ニオブ酸鉛、ニッケル酸鉛、ジルコン酸鉛、複合ペロブスカイト系誘電体、および酸化チタンの群から選ばれた少なくとも1種の誘電体化合物である請求項1記載のペースト。

【請求項5】無機粉末全量に対するガラス粉末の比率が30vol%以上50vol%未満であることを特徴とする請求項1記載のペースト。

【請求項6】バインダー樹脂がアクリル系共重合体であることを特徴とする請求項1記載のペースト。

【請求項7】アゾール化合物を含むことを特徴とする請求項1記載のペースト。

【請求項8】ガラス粉末の平均粒子径は0.5μm以上5μm未満であることを特徴とする請求項1記載のペースト。

【請求項9】ガラス粉末以外の無機粉末の平均粒子径が0.1μm以上1μm未満であることを特徴とする特徴とする請求項1記載のペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はセラミックス基板や導体上に印刷して焼成し、磁性体層や誘電体層などを形成するための、無機粉末分散ペーストに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、パソコンおよびPCカードに搭載するマルチチップモジュール、チップサイズパッケージ、あるいは携帯電話などの移動体通信機器用途の高周波用フィルター、チップインダクター、積層コンデンサーなどの電子部品あるいはセラミックス多層基板に対して、小型化や高密度化、高精細化、高信頼性の要求が高まってきている。これらの要求に対して、導体層間の絶縁層の透磁率や誘電率を制御することが必要となってきた。

【0003】導体層、絶縁体層を形成する方法として、厚膜印刷法がある。これは、導体粉末やガラス粉末

等の無機粉末とバインダー樹脂を含むペーストをスクリーン印刷などにより所望の膜厚、形状に成膜し、高温で焼成を行うことによりバインダー樹脂を分解揮発させるとともに無機粉末を焼結させて導体膜やガラス膜を形成するものである。厚膜印刷法では、導体膜を厚くすることや、抵抗体などの受動素子を同時形成することが容易である。近年、導体として低抵抗の銀や銅を用いることが多くなってきている。導体の融点を超えて焼成すると導体パターンが融解して形状が崩れるため、導体に銀や銅を用いる場合は絶縁体層も1000℃未満で焼成する必要がある。そのため銀を導体とするときの絶縁体層としては、従来のアルミナ（焼成温度1600℃以上）ではなくガラス、およびガラスセラミックスと呼ばれるガラスとセラミックスの混合物が用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】さて、コンデンサーの電極間の誘電体層としては、コンデンサーの電気容量を上げるためにチタン酸バリウムなどに代表される強誘電体が用いられている。また、コイル部品の性能向上のために、層間材料にフェライト系の磁性体を使用することが望ましい。しかし、フェライトやチタン酸バリウムなどは1000℃未満では焼結出来ないために、銀や銅などの低抵抗導体と併用することが難しい。焼結助剤としてガラスを混合することで焼結温度を下げる方法があるが、1000℃未満で焼結しようするとガラスを多量に混合せねばならずそのために磁性体や誘電体としての性能が低下してしまう問題があった。

【0005】本発明の目的は、磁性体や誘電体粉末とガラスを含み、高い透磁率や誘電率を有しながらも1000℃未満での焼成が可能なペーストを供給することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、無機粉末と、バインダー樹脂を含有するペーストにおいて、無機粉末として磁性体粉末および誘電体粉末から選ばれた少なくとも1種の粉末と、軟化点が400℃以上520℃未満であるガラス粉末を含有することを特徴とするペーストである。

【0007】

【発明の実施の形態】以下本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの説明によってなんらの制限を受けないものではない。

【0008】本発明は、無機粉末として磁性体粉末や誘電体粉末およびガラス粉末を含むペーストであり、高い透磁率や誘電率を有しながらも1000℃未満で焼成が可能なペーストが得られるものである。

【0009】本発明で用いられる誘電体粉末としては、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、ジルコン酸カルシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸鉛、タングステン酸鉛、タングステン酸鉛、亜鉛酸鉛、鉄酸鉛、

マグネシウム酸鉛、マグネシウム酸鉛、ニオブ酸鉛、ニッケル酸鉛、ジルコン酸鉛、複合ペロブスカイト系誘電体、および酸化チタン等があげられるがこれらに限定されるものではない。これらはいずれも高い誘電率を有しているが、単体では1000℃未満の温度で焼成できない。

【0010】本発明で用いられる磁性体粉末としては、フェライト粉末があげられる。フェライト粉末の中でも、ニッケル-亜鉛系やニッケル-亜鉛-銅系などのソフトフェライトが磁気素子用途には好適に用いられる。これら磁性体粉末も前述の誘電体粉末と動揺に単体では1000℃未満で焼成することは出来ない。

【0011】これら誘電体粉末、磁性体粉末の平均粒子径としては、D50平均粒子径にして0.1μm以上1μm未満であることが望ましい。0.1μm未満の粒子はペースト中で極度に凝集しやすく、印刷平坦性などを低下させる。また、粒子が1μm以上の大きになると焼結後に良好な膜を得ることが難しく、膜の電気特性が低下する。

【0012】本発明で用いられるガラス粉末としては、軟化点が400℃以上、520℃未満のものが好ましい。軟化点が400℃未満のガラスであると、焼成時に有機成分が分解揮発する前に軟化して有機物を包み込み、焼成後に有機物が残留する原因となる。また軟化点が520℃以上である場合には、磁性体粉末や誘電体粉末の含有量を上げた場合に焼結性が低下するために、十分な透磁率や誘電率などの性能が得られない。

$$R_g = \frac{R_v \times G_d}{R_v \times G_d + (100 - R_v) \times I_d} \times 100 \quad (1)$$

【0018】 30 【数2】

$$R_v = \frac{R_g + G_d}{R_g + G_d + (100 - R_g) \times I_d} \times 100 \quad (2)$$

【0019】ここで

R_g : ガラスの重量配合比 (wt%)

R_v : ガラスの体積配合比 (vol%)

G_d : ガラスの真密度 (g/cm³)

I_d : ガラス以外の無機成分の真密度 (g/cm³)。

【0020】バインダー樹脂成分としては、一般的な焼成系ペーストのバインダー樹脂として用いられている、速やかに熱分解・揮発する樹脂ものであれば特に限定されることなく用いることが出来る。それらの例としては、セルロース系樹脂、アクリル系樹脂がある。セルロース系樹脂としてはエチルセルロースがあげられる。アクリル系樹脂とは、共重合成分に少なくともアクリル系モノマーを含む共重合体であり、アクリル系モノマーとは、具体的な例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、n-ペンチルアクリレート、ア

【0013】このような低軟化点ガラスとしては例えば鉛あるいはビスマスを含むホウケイ酸系ガラスがあるが、近年環境的な問題から鉛を含む材料が規制が進みつつあることを考慮するとビスマス系がより好ましい。

【0014】ガラス粉末の平均粒子径としては、D50平均粒子径にして0.5μm以上5μm未満であることが望ましい。平均粒子径0.5μm未満のガラス粒子はペースト中で極度に凝集しやすく、印刷平坦性などを低下させる。また、平均粒子径が5μm以上の大きになると粒子自体の大きさのために印刷膜面に凹凸が発生して平坦性を低下させる。

【0015】ガラス粉末と、その他の無機成分すなわち誘電体およびまたは磁性体粉末の配合比率としては、ガラス粉末の体積比率にして30vol%以上50vol%未満が好ましい。複合成分の膜の透磁率や誘電率を決定するのはそれぞれの成分の体積分率であるので、体積比率が重要である。粉末の配合の際には体積を測定することは困難であるので、実用上はガラス、その他の無機成分の真比重を求めておいた上で、下記数(1)によって望ましい体積配合比から計算によって実施すべき重量配合比を決定するのが良い。

【0016】また、ペースト組成から分析によって各成分の重量比を測定し、ガラス成分とその他の無機成分の体積配合比を求める場合は同様に下記数(2)によって行うとよい。

【0017】

【数1】

リルアクリレート、ベンジルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキシトリエチレングリコールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、グリセロールアクリレート、グリシジルアクリレート、ヘプタデカフロロデシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、イソボニルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、イソデキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、オクタフロロペンチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ステアリルアクリレート、トリフロロエチルアクリレート、アクリルアミド、アミノエチルアクリレート、フェニルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、1-ナフチルアクリレート、2-ナフチルアクリレート、チオフェノールアクリレート、ベン

ジメルカブタンアクリレートなどのアクリル系モノマー、およびこれらのアクリレートをメタクリレートに代えたものなどが挙げられる。望ましくはアクリル酸アルキルあるいはメタクリル酸アルキル、より好ましくは少なくともメタクリル酸メチルを含むことで、熱分解性の良好な重合体を得ることが出来る。アクリル系モノマー以外の共重合成分としては、炭素炭素2重結合を有する全ての化合物が使用可能であるが、好ましくはスチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、クロロメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレンなどのスチレン類、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、1-ビニル-2-ピロリドン等が挙げられる。

【0021】本発明のペーストには、特にバインダー樹脂がアクリル系共重合体のようにカルボン酸を有する場合に、必要に応じてアゾール化合物を添加しても良い。アクリル系共重合体に含まれるカルボン酸は、磁性体や誘電体に含まれる金属成分と反応を起こし、ペーストの粘度上昇やひどい場合にはゲル化を起こす場合がある。アゾール化合物は銅などの表面に被膜を形成することで防錆剤として作用することが知られており、同様の作用によって金属類とバインダー樹脂のカルボン酸などの活性基との反応を防ぎ、粘度上昇やゲル化を抑制することが出来る。このような作用を持つアゾール化合物としては、1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、1H-テトラゾール、ベンゾチアゾール等があげられる。

【0022】本発明のペーストは、上記構成物を、例えば3本ロールミル、コボールミルなどの混練装置や分散装置によって均一に混合することで得られる。一例を上げて説明する。有機成分をミキサーやスターラーで完全

に均一に混合した後、導体粉末を加え、更に混合して予備分散を行う。その後、3本ロールミルを通して混練する。3本ロールミルは2回から8回連続して通すことが好ましい。

【0023】次に本発明によるペーストを用いた誘電体層や磁性体層の形成例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0024】アルミナ基板等の上にスクリーン印刷でペーストを塗布し、乾燥する。70℃～100℃で数分から1時間加熱して乾燥する。その後、電気炉、ベルト炉等で焼成を行い、有機成分を分解、揮発させると共に無機粉末を焼結させることにより誘電体膜あるいは磁性体膜を形成できる。焼成雰囲気や温度は含まれる無機粉末の種類により異なるが、大気雰囲気、窒素雰囲気、酸素を10～100ppm含有する窒素雰囲気、水素雰囲気等で、500～1000℃の温度で1～60分保持して焼成する。

【0025】本発明のペーストにより形成する誘電体膜、磁性体膜は、ノートパソコンや携帯電話に実装されるチップインダクター、チップコンデンサーなどのチップ部品、モジュール基板等に好適に用いられるが、これらの用途に限定されるものではない。

【0026】

【実施例】以下の実施例で本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何等の制限を受けるものではない。表1に示した各組成について、以下に述べる要領でペーストの調整を行い、パターン加工性の試験を行った。使用した原料類を以下に示す。

【0027】

A. 無機粉末

ガラス粉末1	D50平均粒子径2 μ m	軟化点	477℃	比重5.2
ガラス粉末2	D50平均粒子径2 μ m	軟化点	398℃	比重5.0
ガラス粉末3	D50平均粒子径2 μ m	軟化点	520℃	比重4.9
ガラス粉末4	D50平均粒子径0.1 μ m	軟化点	477℃	比重5.2
ガラス粉末5	D50平均粒子径5 μ m	軟化点	477℃	比重5.2
フェライト粉末1	D50平均粒子径0.4 μ m	Ni-Zn-Cu系		比重5.3
フェライト粉末2	D50平均粒子径0.05 μ m	Ni-Zn-Cu系		比重5.3
フェライト粉末3	D50平均粒子径2 μ m	Ni-Zn-Cu系		比重5.3
フェライト粉末4	D50平均粒子径0.4 μ m	Ni-Zn系		比重5.3
チタン酸バリウム	D50平均粒子径0.7 μ m			比重6.1。

【0028】B. ポリマー

アクリルポリマー“ジョンクリル”611 (ジョンソンポリマー(株)製)

メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体
酸化50 重量平均分子量8,800

(なお、実施例、比較例における重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)でポリスチレン換算によって得られた)。

【0029】C. 安定剤

1, 2, 3-ベンゾトリアゾール(和光純薬(株)製)
D. レベリング剤
“ディスパロン”L1980(楠本化成(株)製)
E. 分散剤
“ノブコスパース”092(サンノプロ(株)製)
F. 溶剤
 γ -ブチロラクトン(東燃化学(株)製)。

【0030】ペースト調整

(1) ポリマーと溶剤を混合し、60℃で3時間加熱し

て溶解させた。

(2) ポリマー溶液を室温に冷却し、その他の組成を全て混合し、モーターと攪拌羽を用いて200rpmで30分室温で完全に均一に混合した。

(3) 得られたスラリーを、3本ロール(EXACT model 50)で混練し、ペーストを得た。

【0031】印刷

(1) ペーストを7.5cm角の96%アルミナ基板上(ニッコー(株)製)にスクリーン印刷で全面塗布した。スクリーンはSUS#325メッシュを使用した。

(2) 印刷した基板を熱風オーブンで90℃で30分乾燥した。乾燥後の膜厚は10μmあった。

【0032】焼成

(1) 電気炉を用いて大気雰囲気中、室温から850℃まで2時間で昇温した。

(2) 850℃で10分の保持の後、炉中で自然冷却した。

結果は全て表1に示した。

【0033】実施例1～3および比較例1、2ではガラス粉末の軟化点と粒子径の影響を示した。ガラスの比重が異なるためにそれぞれの実施例で重量配分は異なるが、体積分率では実施例1～6および比較例1、2は全てガラス/フェライト=38/62vol%である。実施例1では焼結性、印刷平坦性、電気特性などに全て良好な結果が得られたが、比較例1ではガラスの軟化点が低すぎるために有機成分蒸発前にガラスが軟化して有機成分を包み込むために焼成後に有機成分の残渣が残り、焼結性が悪くなった。比較例2ではガラスの軟化点が高すぎるために焼結が進まなかった。実施例2、3では焼

結性は良好だが、実施例2ではガラス粒子径が小さすぎて凝集が起きやすく、また実施例3ではガラス粒子径が大きすぎて凹凸が出来やすいためにいずれも印刷平坦性がやや低下した。実施例4、5は実施例1と同じ組成でフェライト粉末の粒子径の影響を示したものである。焼結性や電気特性は良好であるが、フェライト粒子径が大きすぎても小さすぎても、印刷平坦性印刷平坦性が低下した。実施例6は、実施例1と同様の配合で、フェライト粉末をニッケル-亜鉛-銅系からニッケル-亜鉛系に変更した。実施例1と同等の良好な結果が得られた。実施例7はフェライトの代わりに強誘電体であるチタン酸バリウムを用いた場合であり、この場合も実施例1～6と同様にガラス/チタン酸バリウム=38/62vol%とした。この場合にも本発明の構成で作製したペーストは焼結性、電気特性、印刷平坦性が良好だった。実施例8、9は、実施例1と同じ原料を用いてガラス/フェライト比率を変更した例である。ガラス/フェライト比率=25/75vol%とした実施例8では電気特性、印刷平坦性は実施例1に遜色無いが焼結性が低下した。またガラス/フェライト比率=50/50vol%とした実施例9では焼結性や印刷平坦性は良好であるが、フェライト量が少ないために実施例1に比べてペーストを焼成した膜の透磁率が低下して電気特性が低下した。

【0034】実施例10は実施例1から1、2、3-ベンゾトリアゾールを除いた場合の例である。焼結性、電気特性、印刷平坦性などには問題がないが、長期保存後の粘度安定性が実施例1より低下した。

【0035】

【表1】

表1

	比重	実施例1	比較例1	比較例2	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
ガラス粉末	ガラス粉末1	5.2	26.3				26.3	26.3	26.3	23.1	17.3	34.7	26.3
	ガラス粉末2	5.0		25.6									
	ガラス粉末3	4.9			25.3								
	ガラス粉末4	5.2				26.3							
	ガラス粉末5	5.2				26.3							
磁性体粉末	フェライト粉末1	5.3	43.7	44.4	44.7	43.7					52.7	35.3	43.7
	フェライト粉末2	5.3					43.7						
	フェライト粉末3	5.3						43.7					
	フェライト粉末4	5.3							43.7				
誘電体粉末	チタン酸バリウム	6.1								46.9			
ポリマー	"ジョングクリル" 611		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
溶剤	γブチロラクトン		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
安定剤	1,2,3-ベンゾトリアゾール		7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	0
分散剤	"ノボコスバース" 092		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
レベリング剤	"ディスパロン" L1980		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
評価結果	850℃焼結性		○	×	×	○	○	○	○	○	△	○	○
	電気特性		○	×	×	○	○	△	○	○	○	△	○
	粘度安定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
	印刷平坦性		○	○	○	△	△	○	○	○	○	○	○

【0036】

【発明の効果】本発明は上述のような構成を有することにより、磁性体粉末または誘電体粉末を含み1000℃

未満の焼成後に高い性能の磁性体膜または誘電体膜を形成できるペーストを得ることが出来る。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I		テ-マ-コ-ド (参考)
// H 0 1 G 4/33		H 0 1 G 4/12	3 9 7	5 G 3 0 3
4/12	3 9 7	4/06	1 0 1	

Fターム(参考) 4G062 AA08 AA09 BB05 DA02 DC02
 GA02 MM34 NN29 PP04 PP09
 5E001 AB06 AE00 AE01 AE02 AE03
 AE04 AH01 AH09 AJ02
 5E041 AB01 AB03 AB19 BB01 BB04
 CA01
 5E070 AA01 AB01 BA11 CB01
 5E082 AA01 AB03 BC40 FG04 FG22
 FG26 FG27 FG37 FG46 FG54
 KK01 MM24 PP03 PP06 PP09
 5G303 AA07 AA10 AB15 BA07 CA03
 CA09 CA11 CB03 CB06 CB13
 CB17 CB21 CB23 CB25 CB32
 CB35 CB37 CB38 CB39

10

20